

УДК 549.514.51:553.08

ВОДА И ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ГРУППИРОВКИ В ЖИЛЬНОМ КВАРЦЕ УРАЛЬСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ КВАРЦЕВОГО СЫРЬЯ

© 2014 г. М. В. Штенберг

Институт минералогии УрО РАН
456317, Челябинская область, г. Миасс, Ильменский заповедник
E-mail: shtenberg@mineralogy.ru
Поступила в редакцию 30.09.2013 г.

Методом инфракрасной Фурье спектроскопии был исследован кварц различных типов с основных месторождений Уральской кварценозной провинции. Показано, что в гигантозернистом молочно-белом кварце вода, в основном, находится в молекулярной форме. Для прозрачных бесцветных и окрашенных кристаллов кварца главной составляющей является вода в форме гидроксильных группировок, связанных с алюминием и щелочными элементами. В гранулированном кварце содержание молекулярной воды и водородсодержащих группировок ничтожно мало.

Ключевые слова: кварц, вода, инфракрасная спектроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Кварцевое сырье широко используется для получения особо чистого стекла в различных высокотехнологичных отраслях промышленности, таких как волоконно-оптическая техника, микроэлектроника, авиация, светотехника. При оценке качества сырья основное внимание уделяется содержащимся в кварце примесям (минеральным, структурным). Особую роль при этом играют вода и водородсодержащие группировки. В то же время, соотношение различных форм воды в кварце ряд исследователей рассматривали как один из типоморфных признаков месторождений [1, 3, 6, 10, 11].

Метод инфракрасной спектроскопии – один из немногих, который позволяет на качественном и количественном уровне оценить содержание гидроксильных групп в кварце [12, 17]. В работах [7, 9] детально рассмотрены особенности методики регистрации ИК спектров кварцевой крупки и характеристика кварца Кузнечихинского месторождения по результатам инфракрасной спектроскопии.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Регистрация спектров

Плоскополированные пластинки кварца были изготовлены на оборудовании Buehler PETROTHIN. Полировка производилась на алмазных кругах, без применения органических паст, чтобы исключить засорение. Конечная толщина пластинок составляла 0.3–1 мм в зависимости от степени прозрачности кварца.

Регистрация и первичная обработка спектров была произведена на инфракрасном Фурье-спектрометре Nexus-870 Thermo Nicolet с использованием программного обеспечения OMNIC. Условия и параметры регистрации на спектрометре: количество сканов 64; диапазон 400–5500 см⁻¹; разрешение 4 см⁻¹.

Основными этапами обработки ИК спектров пропускания кварцевых пластин являются: приведение к 100% пропусканию, коррекция базовой линии, пересчет в оптическую плотность и нормировка на толщину образца. Процедура коррекции базовой линии необходима, чтобы исправить отклонение от 100%-й линии, возникающее в результате рассеяния света на границе раздела поверхности образцов и окружающей среды. После коррекции базовой линии, спектры пересчитывались в оптическую плотность, и производилась нормировка на толщину образца по формуле:

$$A = 1/d \cdot \lg(100/T), \quad (1)$$

где A – нормированная оптическая плотность, см⁻¹; T – значение коэффициента пропускания, %; d – толщина поглощающего слоя, см.

Обработка и моделирование спектров

Спектр кварца в “водной” области представляет собой сложный контур, состоящий из нескольких полос поглощения. Для разделения спектра на составляющие применялось компьютерное моделирование с использованием программы “Peakfit”, с помощью которой спектр был представлен как суперпозиция линий гауссовской формы (рис. 1). Параметры этих линий представлены в табл. 1. Для спектров гранулированного и гигантозернисто-

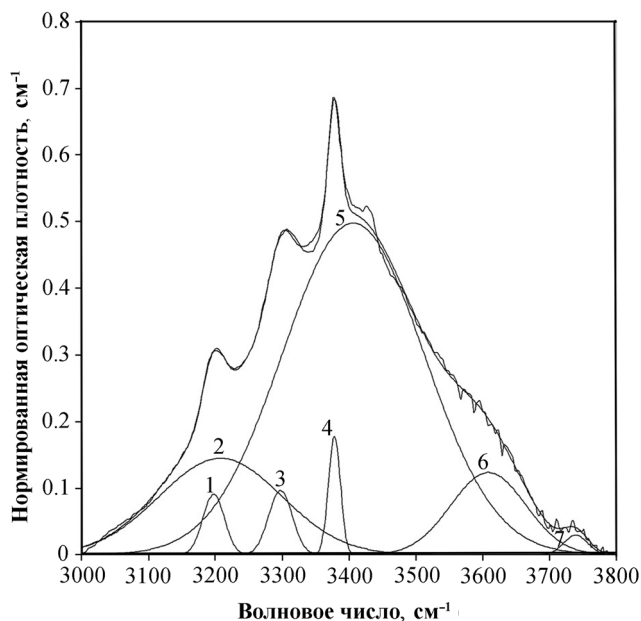


Рис. 1. Пример моделирования ИК спектра кварца в “водной” области (обр. 513-1, Иткульское месторождение).

го молочно-белого кварца, где полосы Н-дефектов незначительно выделяются на фоне широкой полосы 3400 см⁻¹, линии гауссовской формы достаточно точно описывают общий контур. Контур спектров горного хрусталя, цитринов значительно сложнее и полосы Н-дефектов преобладают. В этих случаях, для полос относимых к Н-дефектам, использовались линии формы Лоренца.

Интерпретация спектров кварца детально рассмотрена в работах [12, 16, 17]. Линии с максимумами в области 3200 см⁻¹ (линия 1) и 3300 см⁻¹ (линия 3) относятся к обертонам и составным частотам колебания связи Si–O в решетке кварца. Полосы 3220 см⁻¹ (линия 2) и 3410 см⁻¹ (линия 5) приписаны соответственно к симметричным (ν_1) и к антисимметричным (ν_3) валентным колебаниям связи O–H в молекулах воды. В работах [14, 21], на основании исследований взаимодействия воды с кварцем методом спектроскопии генерации суммарной частоты (SFG), предложена несколько отличная интерпретация этих полос. Полоса с максимумом в области 3410 см⁻¹ связана с антисимметричными колебаниями молекул воды, которые подобны существующим в жидкой воде (“жидкоподобная” вода). В “кристаллоподобной” воде молекулы находятся в более упорядоченной координации за счет взаимодействия с кристаллической решеткой кварца. Частота колебаний таких молекул воды составляет приблизительно 3220 см⁻¹ и близка к частоте колебаний кристаллического льда.

Узкая полоса с максимумом 3378 см⁻¹ (линия 4) связана с колебаниями группировок Al–OH в решет-

Таблица 1. Параметры гауссовских линий спектра образца 513-1, Иткульское месторождение

Параметр линии	№ линии						
	1	2	3	4	5	6	7
Амплитуда, см ⁻¹	0.09	0.14	0.10	0.18	0.50	0.12	0.03
Центр, см ⁻¹	3198	3208	3298	3379	3407	3609	3739
Площадь, см ⁻²	3.7	30	4,3	4.0	130	20	1.3
Ширина, см ⁻¹	38	217	42	21	250	132	43

Примечание. Номера линий соответствуют линиям на рис. 1.

ке кварца. Алюминий замещает центральный атом кремния в тетраэдре SiO₄ [12, 16, 17]. Недостаточный положительный заряд в алюминатном тетраэдре компенсируется атомом водорода, который, вместе с атомом кислорода, образует гидроксильную группу, расположенную в каналах вдоль *c*-оси кварца. Интерпретация полос в области 3600 см⁻¹ и 3740 см⁻¹ во многом неоднозначна. Принято считать, что они относятся, соответственно, к симметричным и антисимметричным колебаниям OH-групп в силанольных группировках Si–OH или в изолированных молекулах воды [17]. Силанольные группировки на поверхности кварца могут образовывать водородные связи между соседними силанолами или молекулами воды. В то же время, в работах [13, 19, 20, 22] показано, что полосы в области 3600–3800 см⁻¹ связаны с валентными колебаниями OH группировок в кристаллической решетке и наблюдаются в спектрах таких минералов, как слюды, амфиболы, гранаты и другие. Таким образом, в некоторых случаях данные полосы, помимо силанольных группировок, также связаны с присутствием тонкодисперсных минеральных включений в кварце.

Расчет концентрации воды и гидроксильных группировок

При расчете концентрации молекулярной воды и водородсодержащих группировок использовался закон Бугера–Ламберта–Бера в интегральной форме. Катц в своей работе [16] вычислял атомную долю водорода в кварце по следующему соотношению:

$$C_H = K \cdot s, \quad (2)$$

где C_H – число атомов H на 10⁶Si, K – калибровочный коэффициент ($K = 1.05$ для воды и $K = 1.87$ для OH), s – площадь характеристической линии, см⁻².

Для пересчета атомной доли в массовую долю воды использовалось следующее соотношение из расчета, что один атом водорода образует одну молекулу воды и один атом кремния образует одну молекулу кремнезема:

$$C(H_2O) = C_H \cdot \frac{N_A \cdot M(H_2O) \cdot 10^6}{N_A \cdot M(SiO_2) \cdot 10^6} = C_H \cdot \frac{M(H_2O)}{M(SiO_2)} = K \cdot s \cdot \frac{M(H_2O)}{M(SiO_2)} \quad (3)$$

где $C(H_2O)$ – массовая доля воды в кварце, г/г; N_A – число Авогадро; $M(H_2O)$ и $M(SiO_2)$ – молекулярные массы воды и кварца, соответственно, г/моль.

При использовании пиковой интенсивности формула для расчета массовой доли воды в кварце выглядит следующим образом:

$$C(\text{H}_2\text{O}) = (A \cdot M(\text{H}_2\text{O}) \cdot 10^6) / (\rho(\text{SiO}_2) \cdot \varepsilon) \quad (4)$$

где A – пиковая интенсивность полосы, см^{-1} ; $\rho(\text{SiO}_2)$ – плотность кварца, г/л ; ε – молярный коэффициент экстинкции для воды, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Для расчета концентрации **ОН группировок, связанных с алюминием**, уравнение (2) принимает вид:

$$C(\text{OH}) = C_{\text{H}} \cdot \frac{M(\text{OH})}{M(\text{SiO}_2)} \cdot T_{\text{coef}} = K \cdot S \cdot \frac{M(\text{OH})}{M(\text{SiO}_2)} \cdot T_{\text{coef}} \quad (5)$$

где $C(\text{OH})$ – массовая доля **ОН** в кварце, г/т ; $M(\text{OH})$ – молекулярная масса **ОН**, г/моль ; T_{coef} – коэффициент зависимости ε от температуры.

Коэффициент экстинкции уменьшается при понижении температуры, а калибровочный коэффициент (K) для расчета концентрации **ОН групп** был выведен Катцем для спектров, полученных при температуре жидкого азота. Поэтому для вычисления концентрации **ОН групп по спектрам, полученным при комнатной температуре**, необходимо вводить поправочный коэффициент $T_{\text{coef}} = 2.7 \pm 0.2$ [8].

Оценка погрешности расчетов

Соотношение концентраций молекулярной воды, полученной по пиковой (уравнение 4) и интегральной (уравнение 3) интенсивностям представлено на рис. 2. Видно, что наблюдается значимая прямая корреляция между двумя этими величинами ($R^2 = 0.998$). При всех последующих расчетах применялся интегральный коэффициент экстинкции.

Для оценки погрешности расчетов концентрации воды и водородсодержащих группировок был проведен следующий эксперимент. Из одного образца кварца Кузнечихинского месторождения были вырезано и изготовлено 38 плоскопараллельных пластинок в различных сечениях, толщина пласти-

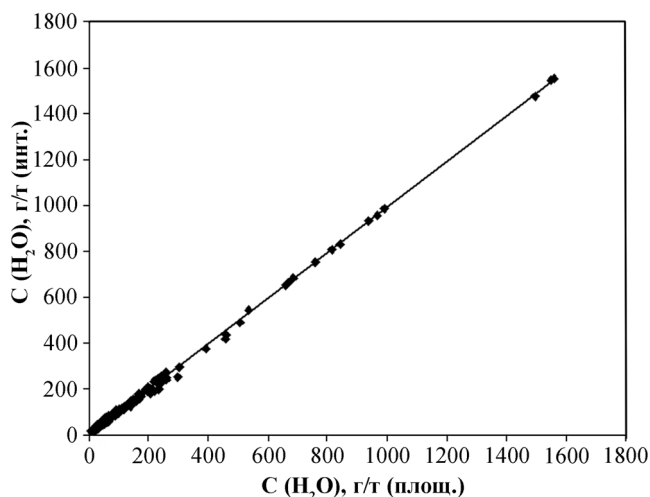


Рис. 2. Диаграмма соотношения концентраций молекулярной воды, полученной по пиковой и интегральной интенсивностям полосы 3400 см^{-1} .

нок $\sim 0.5 \text{ мм}$. Расчет позволил определить следующие статистические параметры ($\bar{X}_{\text{ср}}$ – среднее значение концентрации, σ – стандартное отклонение):

$$\begin{aligned} \bar{X}_{\text{ср}}(\text{H}_2\text{O}) &= 40 \text{ г/т}; & \sigma(\text{H}_2\text{O}) &= 12 \text{ г/т}, \\ \bar{X}_{\text{ср}}(\text{Al-OH}) &= 2 \text{ г/т}; & \sigma(\text{Al-OH}) &= 0.5 \text{ г/т}. \end{aligned}$$

На рис. 3 представлены, соответственно, гистограммы распределения содержания воды и группировок **Al-OH** в кварце. Видно, что наблюдается асимметрия ($A = 0.54$) для гистограммы H_2O , выражающаяся в более длинном правом плече. Это связано с невозможностью существования отрицательных концентраций воды. Концентрация группировок **Al-OH** имеет хорошо выраженное нормальное распределение с небольшим коэффициентом асимметрии ($A = -0.16$).

Проведенные исследования позволяют утверждать, что относительная погрешность измерений

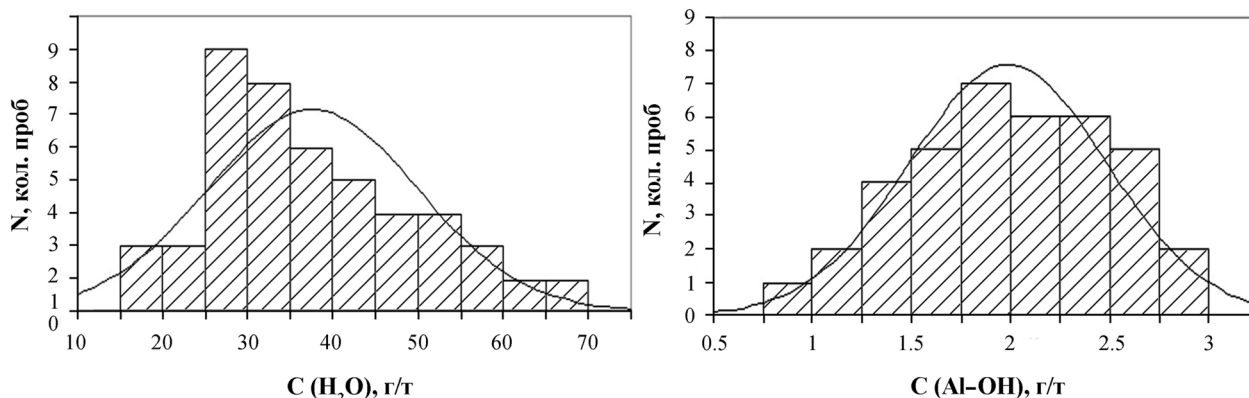


Рис. 3. Гистограммы распределения концентрации молекулярной воды и группировок **Al-OH** в образце кварца Кузнечихинского месторождения ($N = 38$).

концентраций молекулярной воды и группировок Al—OH в кварце не превышает 25%.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основная доля запасов кварцевого сырья России сосредоточена в Уральской кварценозной провинции, которая подразделяется на Приполярно-Уральскую и Южно-Уральскую субпровинции. Приполярно-Уральская субпровинция, главным образом, представлена месторождениями горного хрусталя и прозрачного жильного кварца. В Южно-Уральской субпровинции находятся месторождения горного хрусталя, гранулированного кварца, а также молочно-белого кварца. Преимущественное развитие имеют месторождения гидротермально-метаморфогенного гранулированного кварца. Наиболее крупными и значимыми объектами в Уральской кварценозной провинции являются месторождения Желанное, Гора Хрустальная, Кыштымское, Кузнечихинское. История изучения уральских месторождений кварца насчитывает более 70 лет и связана с фундаментальными работами В.В. Буканова, Г.Н. Вертушкова, Д.П. Григорьева, Э.Ф. Емлина, С.К. Кузнецова, Г.Г. Леммлейна, Е.П. Мельникова, Ю.А. Поленова, С.Н. Сигаева, Г.А. Синкевича, Г.И. Страшненко, А.А. Щеколдина, В.И. Якшина и др.

Выделяются следующие формации и субформации кварцево-жильных образований [5]:

1. Формация первично-зернистого кварца включает в себя субформации: жилы перекристаллизации (метаморфической дифференциации), тела замещения (метасоматические кварциты), жилы выполнения, пегматиты с кварцевыми ядрами и минерализованные полости с кристаллами горного хрусталя.

2. Формация вторично-зернистого кварца включает субформации: жилы перекристаллизации (по жилам метаморфической дифференциации), жилы неоднородно гранулированного кварца (по телам замещения), тела однородно гранулированного кварца (по жилам выполнения) и жилы тонкозернистого (льдиноподобного) кварца.

Гигантозернистый массивный кварц первичной генерации был изучен для месторождений Желанное, Гора Хрустальная, Светлореченское, Караяновское и жилы Толстиха. Гранулированный вторично-зернистый кварц был изучен для месторождений Кыштымское, Кузнечихинское, Вязовское, Иткульское и Аргазинское. Схема размещения месторождений представлена на рис. 4. Пространственно месторождения приурочены к Центрально-Уральскому и Восточно-Уральскому поднятиям, а также к Тагило-Магнитогорскому прогибу (жила Толстиха). Кроме того, были исследованы прозрачные бесцветные и окрашенные разновидности кристаллов горного хрусталя, аметиста, цитрина, дымчатого кварца с месторождений на Приполярном Урале (Желанное, Хасаварка, Николай-шор). Образцы кварца с Припо-

лярного Урала были любезно предоставлены автору старшим научным сотрудником Института минералогии УрО РАН, С.А. Репиной

Геологическая характеристика изученных месторождений сведена в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом ИК спектроскопии были исследованы около 400 плоскополированных пластинок кварца различных типов. На рис. 5 представлены характерные инфракрасные спектры поглощения для каждого из изученных разновидностей кварца в “водной” области (3000–3800 см⁻¹).

Типичный спектр гигантозернистого молочно-белого кварца имеет широкую интенсивную поло-

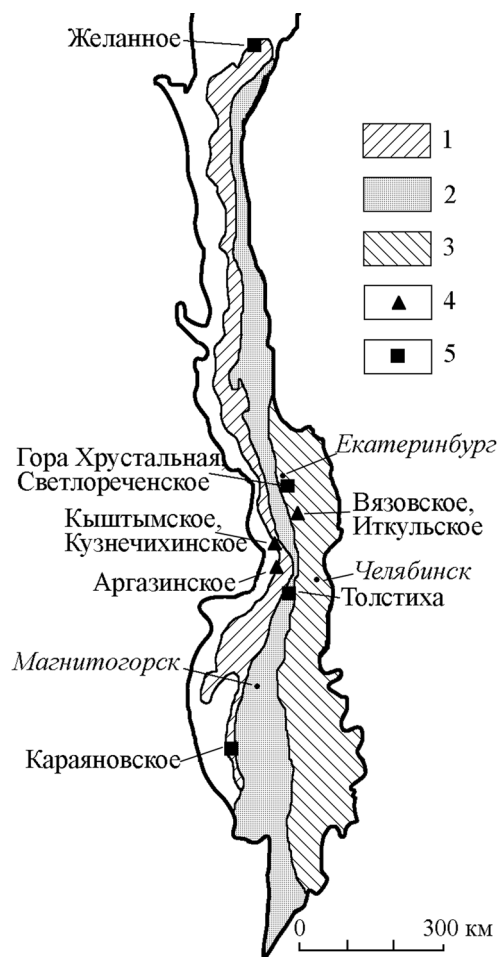


Рис. 4. Схема размещения изученных месторождений.

1 – Центрально-Уральское поднятие; 2 – Тагило-Магнитогорский прогиб; 3 – Восточно-Уральское поднятие; 4 – месторождения гранулированного гидротермально-метаморфогенного кварца; 5 – месторождения гигантозернистого молочно-белого гидротермального кварца, по [4] с изменениями и дополнениями автора.

Таблица 2. Классификация безрудного жильного кварца ряда уральских месторождений [2].

Условия нахождения кварцевых месторождений	Предполагаемое время образования жильного кварца (млн. лет)	Характеристика жильного кварца	Минералогия кварцевых жил	Перечень месторождений
Гидротермальные кварцевые жилы				
Верх-Исетский тоналит-гранодиоритовый массив	палеозойский C_1-C_2 (300)	молочно-белый гигантозернистый кварц с прозрачными участками	докварцевый высокоупорядоченный микроклин, апатит, сульфиды (пирит)	гора Хрустальная, Светлореченское
Эклогит-сланцевый мегамеланж Уфалейского и Максютковского блоков	палеозойский C_1-C_2 (300)		докварцевый альбит, кальцит, доломит, серицит.	Караяновское, Ново-Троицкое
Зеленокаменные образования Тагильской зоны, слабометаморфизованные кварцито-песчаники тельпосской свиты, Приполярный Урал	ранний ордовик O_1tr (500)	молочно-белый гигантозернистый кварц с прозрачными участками и хрусталеносными полостями	докварцевая и сингенетические с кварцем серицитовая, редкометальная и редкоземельная минерализация	Желанное, жила Толстиха
Гидротермально-метаморфогенные кварцевые жилы				
Вендские стратиформные метагабброиды, Уфалейский блок	венд (600)	прозрачный особо чистый тонко-мелкозернистый кварц “уфалейского” типа	скарновая, фенитовая и карбонатитовая минерализация	Кузнечихинское, Кыштымское, Беркутинское (жила Беркутинская)
Куртинский эклогит-сланцевый мегамеланж, Уфалейский блок, метаморфические толщи Сысертско-Ильменогорского комплекса	палеозойский C_1-C_2 (300)	прозрачный особо чистый среднезернистый кварц “кыштымского” типа	посткварцевая парагонитовая, мусковит-хлоритовая, карбонатная, турмалиновая и полевошпатовая (альбитовая) минерализация	Иткульское, Аргазинское, Вязовское, жила Болотная

су с максимумом 3400 см^{-1} связанную с валентными колебаниями связи **О–Н в молекулах воды**. Линии обертонов колебаний решетки кварца и колебаний **ОН групп, связанных со структурным алюминием** слабо различимы. Спектр прозрачного гранулированного кварца имеет гораздо меньшую по интенсивности полосу, связанную с молекулярной водой. На этом фоне отчетливо проявляются линии обертонов в области 3200 см^{-1} и 3300 см^{-1} . Кроме того, присутствует полоса с максимумом 3378 см^{-1} относимая к колебаниям группировок **Al–ОН**. Спектр цитрина отличается от спектра молочно-белого кварца наличием интенсивных полос, связанных с колебаниями структурных дефектов при практически полном отсутствии линий колебаний молекулярной воды. Полосы с максимумами 3320 см^{-1} , 3378 см^{-1} и 3435 см^{-1} , относятся к колебаниям группировок **Al–ОН**. **Серия полос поглоще-**

ния с максимумами 3405 см^{-1} , 3440 см^{-1} , 3480 см^{-1} и 3510 см^{-1} связаны с присутствием лития [16, 17].

Было выполнено моделирование спектров и расчет концентраций воды и гидроксильных групп. Исследованные разновидности кварца обладают различным соотношением концентраций молекулярной воды и группировок **ОН, связанных с алюминием** (рис. 6). Отчетливо выделяются поля различных типов кварца. Для гигантозернистого молочно-белого кварца характерно высокое содержание молекулярной воды и средние значения концентрации группировок **Al–ОН**. Пластины прозрачных и окрашенных кристаллов кварца содержат немного молекулярной воды, однако в них может находиться большое количество структурных примесей, в частности **Al–ОН** и **Al–O(Li)**. **Гранулированный кварц** является наиболее “чистым” по соотношению концентрации **Al–ОН** и молекулярной воды.

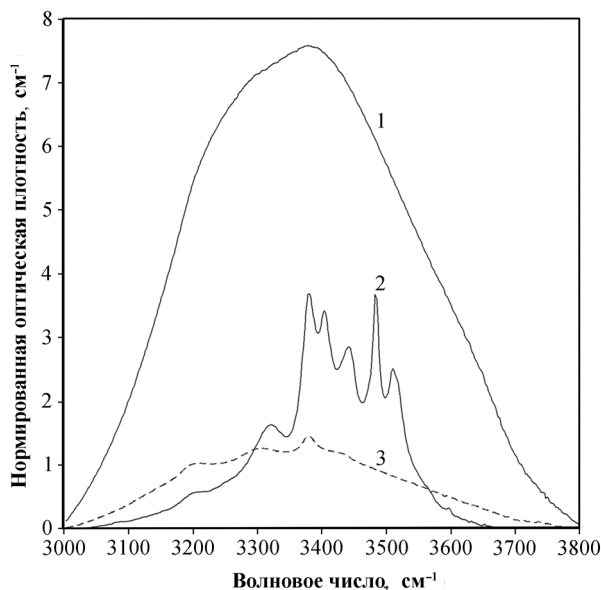


Рис. 5. Нормированные ИК спектры поглощения кварца.

1 – гигантозернистый молочно-белый кварц, 2 – кристалл цитрина, 3 – гранулированный кварц.

Гигантозернистый молочно-белый кварц

На рис. 7 представлен пример моделирования инфракрасного спектра поглощения характерного образца гигантозернистого молочно-белого кварца. Видно, что наиболее интенсивными являются полосы с максимумами 3220 и 3400 см^{-1} , относимые к колебаниям связи О–Н в молекулах воды. Линии обертонов и составных колебаний связи Si–O решетки кварца слабо различимы. На фоне интенсивной полосы 3400 см^{-1} полоса 3378 см^{-1} почти незаметна.

Распределение молекулярной воды и группировок Al–OH в молочно-белом кварце различных месторождений показано на рис. 8. Кварц месторождения Толстиха характеризуется большим количеством молекулярной воды (800–1600 г/т). В кварце Караяновского месторождения содержание воды находится в пределах 200–500 г/т. В остальных образцах концентрация молекулярной воды менее 300 г/т. По распределению группировок Al–OH можно выделить две группы. В первую входит кварц месторождений Желанное, Гора Хрустальная и Светлореченское, содержание Al–OH находится в широких пределах 1–6 г/т. В кварце второй группы (Толстиха, Караяновское) концентрация группировок Al–OH изменяется незначительно и в среднем составляет 2 г/т.

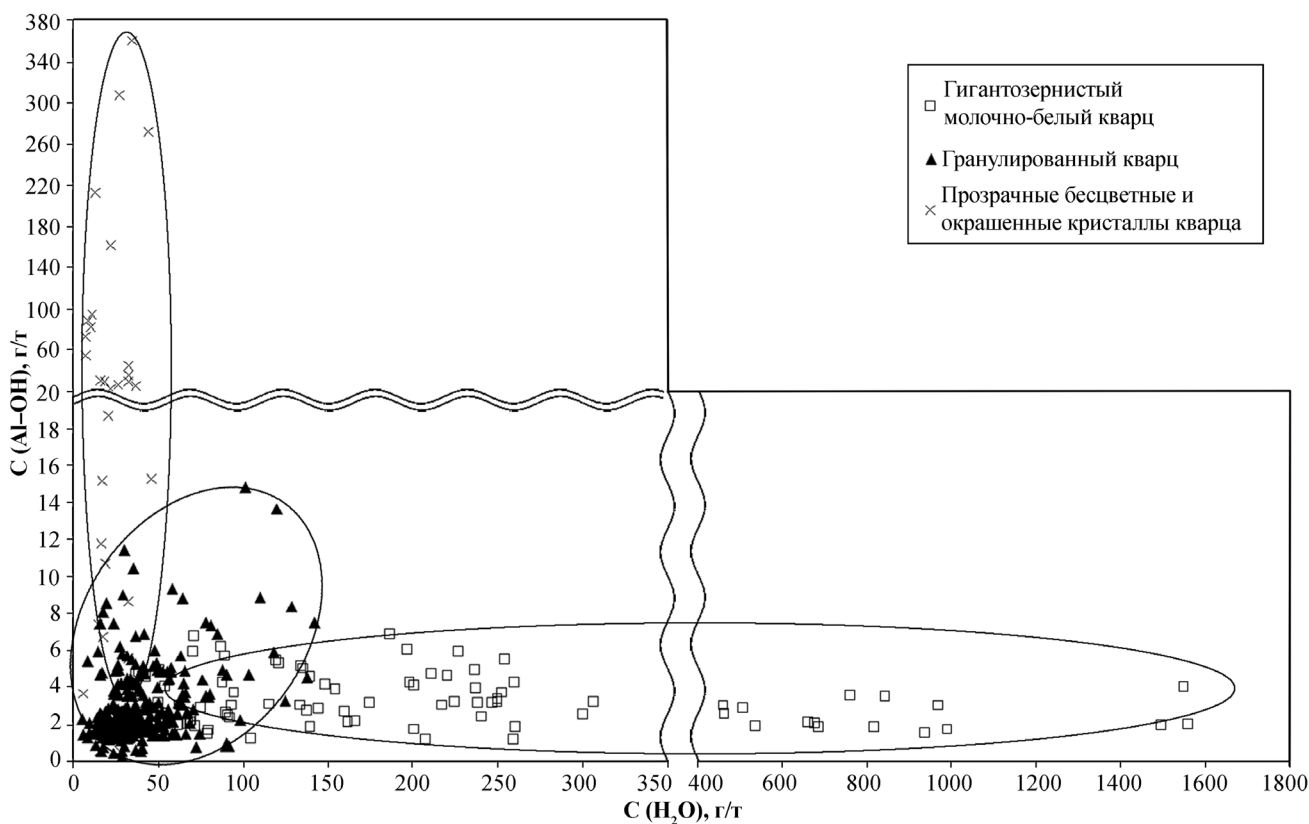


Рис. 6. Диаграмма соотношения концентраций группировок Al–OH и молекулярной воды в гигантозернистом молочно-белом кварце, гранулированном кварце и в кристаллах кварца.

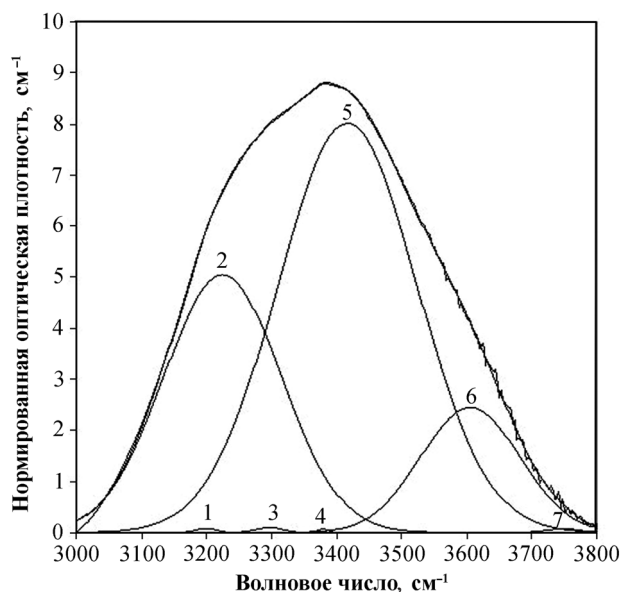
Гранулированный кварц

Спектр гранулированного кварца обладает тем же набором полос, что и гигантозернистый молочно-белый кварц (рис. 9). Однако, интенсивность полос, относимых к колебаниям молекулярной воды (3400 см^{-1} и 3220 см^{-1}) гораздо меньше. Лучше проявляются полосы обертонов и колебаний группировок Al–OH.

Соотношение молекулярной воды и OH-групп в гранулированном кварце месторождений Урала представлено на рис. 10. Кварц Аргазинского месторождения характеризуется широким разбросом по содержанию водородсодержащих примесей: H_2O – 10–150 г/т, и Al–OH – 1.5–11.5 г/т. Такой большой разброс связан с неоднородностью образцов по структуре от полностью гранулированных разностей до льдистоподобных или стекловидных. В образцах кварца Вязовского месторождения концентрация молекулярной воды колеблется от 20 до 90 г/т, а Al–OH – от 2 до 9 г/т. Кварц Иткульского месторождения по средним значениям концентрации воды и OH групп близок к кварцу Вязовского месторождения, но с меньшим разбросом, 20–70 г/т и 2–6 г/т, соответственно для H_2O и OH. Образцы кварца Кыштымского месторождения имеют низкое содержание группировок Al–OH до 4 г/т, и концентрацию воды в пределах 10–100 г/т. Наименьшими значениями концентрации воды и OH групп обладает кварц Кузнечихинского месторождения, в среднем 30 г/т и 2 г/т, соответственно.

Прозрачные и окрашенные кристаллы кварца

На спектре цитрина наблюдается большое количество полос поглощения в “водной” области, которые хорошо описываются линиями Лоренца (рис. 11). Линии с максимумами 3305 см^{-1} , 3378 см^{-1} и 3435 см^{-1} связаны с колебаниями группировок



Параметр линии	№ линии						
	1	2	3	4	5	6	7
Амплитуда, см^{-1}	0.08	5.05	0.10	0.07	8.01	2.45	0.07
Центр, см^{-1}	3199	3225	3296	3379	3417	3606	3748
Площадь, см^{-2}	3.2	1134	5.1	1.4	2141	466	4.8
Ширина, см^{-1}	37	212	47	20	251	179	61
r^2	0.999						

Рис. 7. Пример моделирования характерного ИК спектра гигантозернистого молочно-белого кварца в “водной” области (обр. Т-120, жила Толстиха).

Al–OH. Полосы с максимумами 3405 см^{-1} , 3480 см^{-1} и 3512 см^{-1} относятся к колебаниям Al–O(Li). В табл. 3 представлены параметры линий.

В табл. 4 представлены результаты расчетов концентраций воды и Al–O(H, Li) группировок для некоторых разновидностей кристаллов кварца. Все образцы имеют небольшое содержание молекулярной воды ~10–30 г/т, иногда чуть больше. Большие

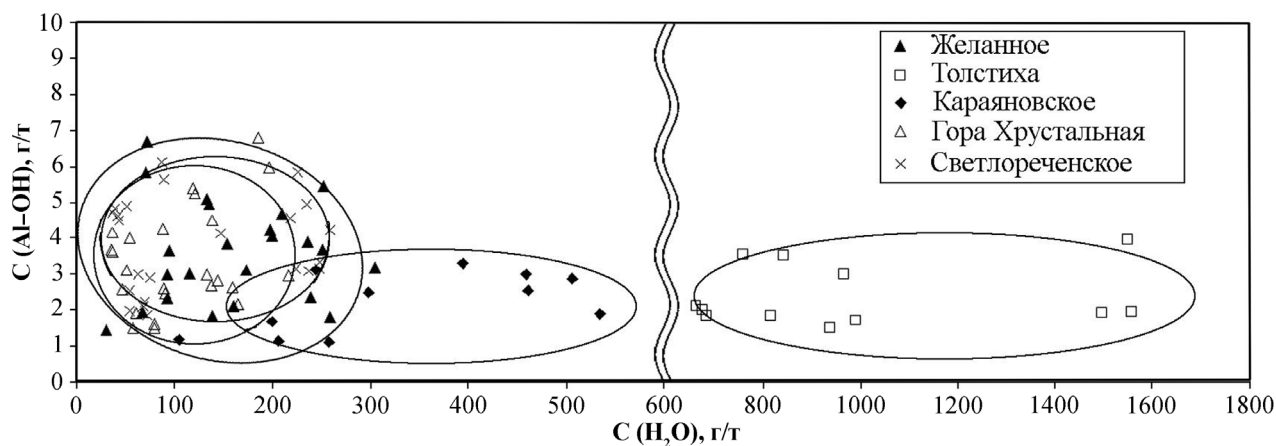
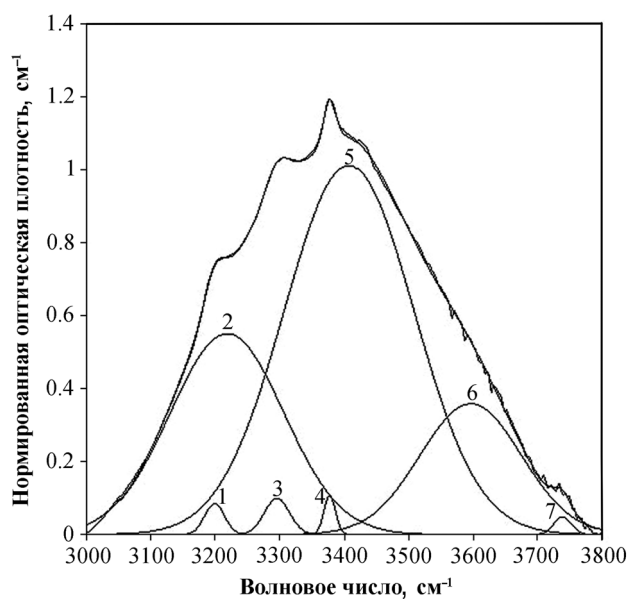


Рис. 8. Диаграмма соотношения концентраций группировок Al–OH и молекулярной воды в гигантозернистом молочно-белом кварце различных месторождений.



Параметр линии	№ линии						
	1	2	3	4	5	6	7
Амплитуда, см ⁻¹	0.09	0.55	0.10	0.11	1.01	0.36	0.05
Центр, см ⁻¹	3199	3219	3296	3379	3408	3597	3740
Площадь, см ⁻²	3.3	122	4.9	2.4	254	71	1.7
Ширина, см ⁻¹	36	209	46	21	236	186	32
χ^2	0.999						

Рис. 9. Пример моделирования характерного ИК спектра гранулированного кварца в “водной” области (обр. 503-2, Аргазинского месторождения).

отличия наблюдаются в содержании ОН и О(Li) групп, связанных с алюминием. В изученных образцах горного хрусталя и дымчатого кварца концентрация Al–ОН составляет ~10–20 г/т при полном отсутствии групп, связанных с литием. Исключение составляют несколько образцов (НШ-К, П-К и Пр-К) в которых помимо повышенного содержания Al–ОН (80 г/т) наблюдается также присутствие Al–O(Li) ~20 г/т.

Наибольшие концентрации Al–ОН и Al–O(Li) наблюдаются в образцах цитринового типа и достигают соответственно 360 г/т и 180 г/т в образце КГЗ_2.

Совершенно другую картину имеют спектры образцов аметистов, они практически не содержат Al–ОН групп, однако на спектрах присутствует ряд других полос поглощения с максимумами 3440, 3585 и 3595 см⁻¹ (рис. 12). До сих пор не существует однозначной интерпретации данных полос поглощения для аметиста [12, 15, 17, 18]. А. Катц в своей работе показал, что спектры аметиста соответствуют спектрам синтетических кристаллов кварца, но не выявил связи между содержаниями конкретных элементов и наблюдаемыми полосами поглощения [16].

Соотношение молекулярной воды и гидроксильных группировок в исследованных типах кварца различных месторождений позволяет утверждать, что процессы грануляции приво-

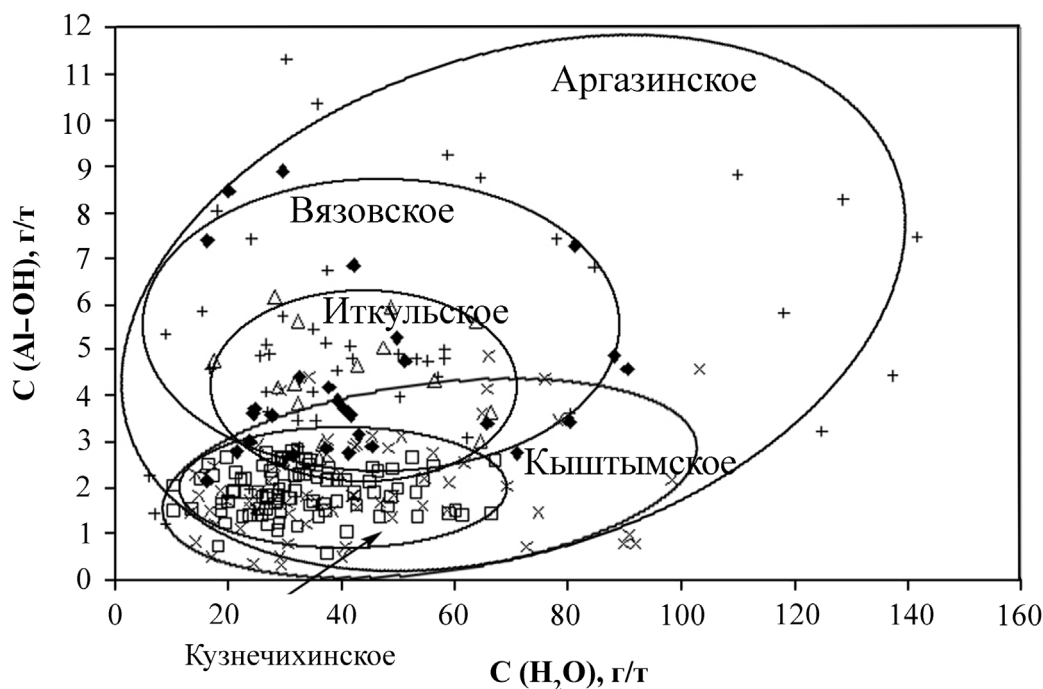


Рис. 10. Диаграмма соотношения концентраций группировок Al–ОН и молекулярной воды в гранулированном кварце различных месторождений

Таблица 3. Параметры линий спектра образца № П-К.

Параметр линии	№ линии										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Амплитуда, см ⁻¹	0.08	0.10	0.10	0.22	0.65	0.14	0.09	0.35	0.47	0.14	0.05
Центр, см ⁻¹	3198	3237	3297	3316	3378	3401	3421	3433	3482	3509	3546
Площадь, см ⁻²	3	15	5	17	31	6	24	26	9	5	6
Ширина, см ⁻¹	40	146	45	49	30	26	250	48	12	22	131

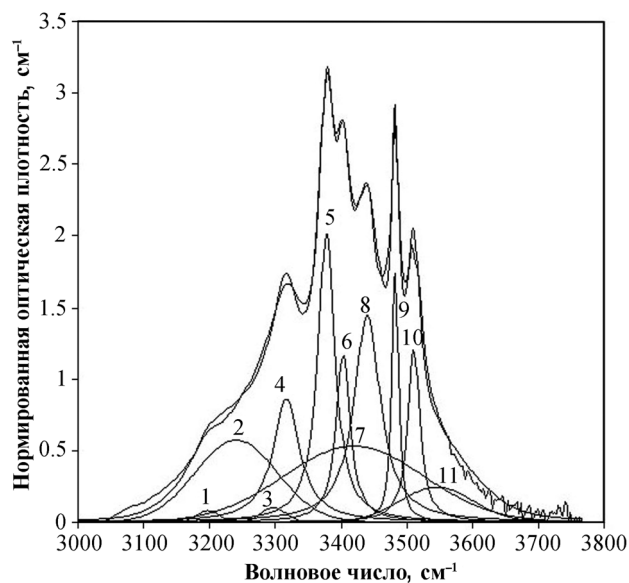
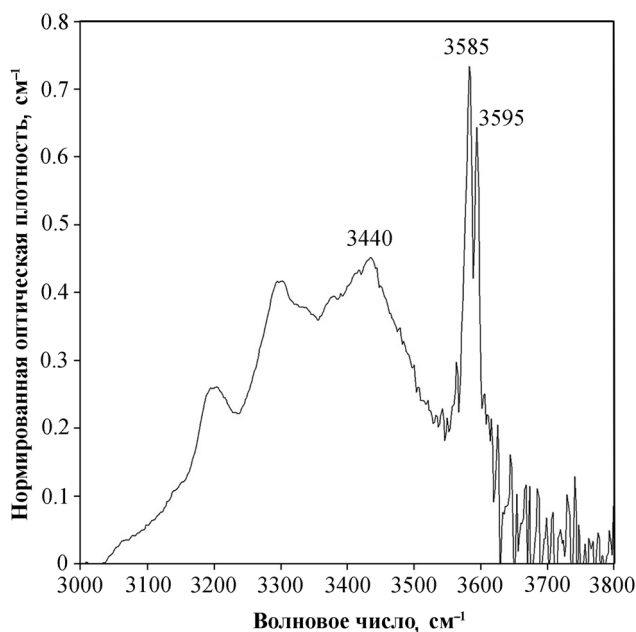
Таблица 4. Концентрация воды, Al–ОН и Al–O(Li) в образцах кристаллов кварца, г/т.

Тип кварца	№ образца	H ₂ O	Al–ОН	Al–O(Li)
горный хрусталь	КГ1	20	10	–
	КГ1Д	20	7	–
	КГ2	5	4	–
	НШ-К	10	90	20
	П-К	10	70	20
	Пр-К	10	90	20
	Ж-КАН	50	15	–
дымчатый	25K	30	6	–
	КГ2-2_ВП	20	20	–
	КГ2-2_ВР	20	10	–
	КГ2-2_НП	15	7	–
цитрин	КГ2-2_НР	20	15	–
	КГ3_1	15	210	50
	КГ3_2	30	360	180
	КГ3_с1	30	300	50
аметист	КГ3_с2	40	270	120
	Х-К_1	30	0.5	–
	Х-К_2	20	0.5	–

дят к резкому снижению концентрации молекулярной воды. В работе В.И. Якшина с соавторами на основе ИК спектроскопических и рентгеноструктурных исследований был сделан вывод о том, что процессы грануляции позволяют также очистить кварц от Al–ОН дефектов [11]. Однозначного вывода по этому поводу сделать нельзя. С одной стороны, действительно, в гранулированном кварце содержание структурных примесей Al–ОН в среднем меньше, чем в прозрачных бесцветных и окрашенных разновидностях кварца, но сопоставимо с содержанием Al–ОН в молочно-белом кварце. С другой стороны, несомненно, важной характеристикой является чистота исходного кварцевого субстрата, подвергнутого в дальнейшем метаморфизму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования позволили установить, что минимальная относительная погрешность при расчете концентрации молекулярной воды и ОН-дефектов в кварце составляет 25%. Показано, что наиболее “чистым” по содержанию ОН групп и молеку-

**Рис. 11.** Пример моделирования спектра цитрина (обр. № П-К).**Рис. 12.** Нормированный спектр поглощения аметиста (обр. № Х-К_1).

лярной воды является гранулированный кварц “уфалейского” типа Кузнечихинского месторождения. По концентрации Al–ОН кварц месторождений Толстиха и Караяновского близок к чистому гранулированному кварцу. Наименее пригодными по содержанию примесей являются стекловидные образцы кварца Аргазинского месторождения и некоторые разновидности окрашенных кристаллов (цитрины и др.).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 14-05-31330 мол_а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бархударян Н.Б., Гребенчиков А.Н. Применение метода ИК-спектроскопии к изучению кварцево-золоторудных месторождений // Тр. ЦНИГРИ. 1974. Вып. 112. С. 75–84.
2. Белковский А.И. Геология и минералогия кварцевых жил Кыштымского месторождения (Средний Урал). Миасс: ИМин УрО РАН, 2011. 234 с.
3. Комов И.Л., Самойлович М.И. Влияние условий роста на особенности инфракрасных спектров поглощения кристаллов природного кварца // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246, № 2. С. 449–451.
4. Кузнецов С.К., Лютоев В.П., Шанина С.Н., Светова Е.Н., Сокерина Н.В. Особенности качества жильного кварца уральских месторождений // Изв. Коми НЦ УрО РАН. 2011. Вып. 4(8). С. 65–72.
5. Поленов Ю.А. Эндогенные кварцево-жильные образования Урала. Екатеринбург: УГГУ, 2008. 269 с.
6. Серкова Л.Е., Самойлович М.И., Кожбахтеева Т.Н. Кварц редкометальных и слюдоносных пегматитов по данным ИК-спектроскопии // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1989. № 10. С. 70–75.
7. Штенберг М.В., Ардышев П.А., Зайнулина Р.Т. Исследование воды в крупке жильного кварца некоторых месторождений Урала методом ИК-спектроскопии // Литосфера. 2012. № 6. С. 119–125.
8. Штенберг М.В., Быков В.Н. Вода в гранулированном кварце Урала: исследование методом ИК-Фурье спектроскопии при низких температурах // Зап. РМО. 2011. № 2. С. 93–102.
9. Штенберг М.В., Игуменцева М.А., Быков В.Н. Инфракрасная Фурье спектроскопия воды и Н-дефектов в гранулированном кварце Кузнечихинского месторождения (Ю. Урал) // Литосфера. 2010. № 4. С. 152–156.
10. Юргенсон Г.А. Типоморфизм и рудоносность жильного кварца. М.: Недра, 1984. 149 с.
11. Якишин В.И., Корнилов Ю.Б., Синкевич Г.А. Перераспределение примесей в жильном кварце при грануляции по данным ИК спектроскопии // Зап. ВМО. 1976. Ч. 105. С. 100–102.
12. Aines R.D., Rossman G.R. Water in minerals? A peak in the infrared // J. Geophys. Res. 1984. V. 89. № B6. P. 4059–4071.
13. Aines R.D., Rossman G.R. The high temperature behavior of trace hydrous components in silicate minerals // Amer. Miner. 1985. V. 70. P. 1169–1179.
14. Du Q., Freysz E., Shen Y.R. Vibrational spectra of water molecules at quartz/water interfaces // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72, № 2. P. 238–241.
15. Karampelas S., Fritsch E., Zorba T., Paraskevopoulos K.M., Sklavounos S. Distinguishing natural from synthetic amethyst: the presence and shape of the 3595 cm⁻¹ peak // Miner. Petrol. 2005. V. 85. P. 45–52.
16. Kats A. Hydrogen in Alpha-quartz // Philips Res. Repts. 1962. V. 17. P. 133–195, 201–279.
17. Kronenberg A.K. Hydrogen speciation and chemical weakening of quartz // Rev. Mineral. 1994. V. 29. P. 123–176.
18. Lameiras F.S., Nunes E.H.M., Vasconcelos W.L. Infrared and chemical characterization of natural amethysts and prasiolites colored by irradiation // Materials Research. 2009. V. 12, № 3. P. 315–320.
19. Libowitzky E., Beran A. IR spectroscopic characterization of hydrous species in minerals // EMU Notes in Mineralogy. 2004. V. 6, ch. 6. P. 227–279.
20. Rossman G.R. Studies of OH in nominally anhydrous minerals // Phys. Chem. Min. 1996. V. 23. P. 299–304.
21. Ostroverkhov V., Waychunas G.A., Shen Y.R. Vibrational spectra of water at water/α-quartz (0001) interface // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 386, № 1–3. P. 144–148.
22. Zalkind O.A., Gershenkop A.S. IR spectral determination of mica in multicomponent systems // J. Anal. Chem. 2006. V. 61, № 7. P. 644–646.

Рецензент Ю.А. Поленов

Water and hydrogen-containing groups in veined quartz from several deposits of Urals

M.V. Shtenberg

Institute of Mineralogy UB RAS

Different types of quartz from several deposits from the Urals quartz-bearing province were studied using IR spectroscopy. It was shown that water exists in molecular form in gigantic-grained quartz. Hydroxyl groups with aluminium and alkaline elements are primary constituent for colorless and color crystal quartz. Concentration of molecular water in granulated quartz is insignificantly.

Keywords: quartz, water, infrared spectroscopy